

氏 名	MOSES ABDULLAI ABUKARI
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	理 学
学位授与番号	博甲第4767号
学位授与の日付	平成25年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Novel applications of asymmetric transformations of metal complexes (金属錯体の不斉転換の新規応用)
論文審査委員	准教授 鈴木 孝義 教授 喜多 雅一 教授 末石 芳巳

学位論文内容の要旨

The outline of the dissertation comprises five main chapters.

The first chapter is an introduction of the research, consisting of overviews of the first and second order asymmetry transformations, application of the first and second order asymmetry transformation, measuring techniques that have been used in determining epimer amounts in solutions and the factors influencing the first and second order asymmetry transformations in solutions.

Chapter two describes the kinetic investigations of the first and second order asymmetry transformations in anionic complexes of *S*-prolyldithiocarbamate(2-) and 4-hydroxy-*S*-prolyldithiocarbamate(2-). The main description in this chapter is the influence of temperature, solvents and cations on the first and second order asymmetry transformations of $[\text{Co}(\text{S-prodtc})_3]^{3-}$ and $[\text{Co}(\text{S-proOHdtc})_3]^{3-}$ and how these factors can be used in the selective isolation of the anionic complexes of $[\text{Co}(\text{S-prodtc})_3]^{3-}$ and $[\text{Co}(\text{S-proOHdtc})_3]^{3-}$.

Chapter three is the study of the novel approach of the application of the first order asymmetry transformation in the $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{S-proOHdtc})_3]$ for the detection of NO other than the conventional ESR technique. The investigation reveals that the bubbling of NO into a methanol solution of $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{S-proOHdtc})_3]$ decomposes the tris complex to form $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S-proOHdtc})_2]$, resulting in a colour change from dark brown to green. The $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S-proOHdtc})_2]^{2-}$ after the NO bubbling was identified by ESR spectrum. The intensity of the CD peak decreased with NO bubbling and can be used to detect the quantitative amount of NO in 5 min of bubbling. This finding was consistent with the decrease in the intensity of the ESR spectra (an already familiar technique in NO detection) with NO bubbling and the absorbance peak shift from 600 nm to 650 nm. However, after five minutes of NO bubbling, the signal of the tris complex decreased. The signal intensity at 10 minutes of bubbling was observed to reduce to one third the initial detection signal intensity. The signal intensities decrease means the $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S-proOHdtc})_2]$ complex was decomposed by excess NO.

Chapter four (an addendum) is a comparative study of the structures and the redox potentials trends of $[\text{PdX}_2(\text{P-P})]$ complexes ($\text{X}^- = \text{Cl}, \text{Br}$ and I ; $\text{P-P} = \alpha, \omega$ -bis(diphenylphosphino)alkanes)

Chapter five is the conclusion of the dissertation, which describes the summary and main results of the research findings in this dissertation and the relevance of the research to chemistry.

論文審査結果の要旨

MOSES ABDULLAI ABUKARI は、最初に学位論文の構成を説明し、次に一次不斉転換と二次不斉転換の定義について説明した。さらにトリス (*S*-4-ヒドロキシプロリジルジチオカルバマト) 鉄(II)酸カリウムが水溶液中では、ほぼ50%ずつ $\Delta(S,S,S)$, $\Lambda(S,S,S)$ ジアステレオマーが存在するが、エタノール溶液中ではほぼ100% $\Delta(S,S,S)$ 体にエピマー化の平衡が偏る。一方トリス (ジチオカルバマト) 鉄(II)錯体は一酸化窒素と化学量論的に反応して、 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{dtc})_2]$ (dtc = ジチオカルバマト)を生成する。これはNOのスピントラップ剤として使われている。このとき、金属周りの不斉を消失するので、トリス (*S*-4-ヒドロキシプロリジルジチオカルバマト) 鉄(II)酸カリウムのメタノール溶液を用いることにより、従来のESRスペクトルを用いずとも、CDスペクトルを用いることで、NOの存在を定量的に扱うことが可能であることを明らかにした。これとは別に $[\text{PdX}_2(\text{P-P})]$ X= Cl⁻, Br⁻, I⁻, P-P = ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン (エタン, プロパン, ブタン) の酸化還元電位を測定し、それらの構造解析の結果を用いて、酸化還元電位とPd-X, Pd-P結合距離との関係、酸化還元電位と配位子場吸収帯の遷移エネルギーの関係を明らかにした。

この発表を受けて、以下の口述試験を行った。

1. NOのESRスペクトルならびにCDスペクトルを用いた場合の検出限界について
2. 酸化還元電位の分子軌道論による解釈

以上の質問に対して、MOSES ABDULLAI ABUKARI は適切に回答し、博士(理学)にふさわしいと判定した。